

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134263

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. ⁶

C08K 7/10

C08L101/00

識別記号

KCJ

F I

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全14頁)

(21) 出願番号 特願平6-281793

(22) 出願日 平成6年(1994)11月16日

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 門出 宏之

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 田坂 多希雄

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 高周波電子部品用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、電気・電子機器の回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として要求度の高い、低誘電率、低誘電正接、高耐熱性、高機械的強度及び良好な熱伝導性を兼備した高周波電子部品用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の高周波電子部品用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂にケイ酸金属塩系繊維状物質を主成分とする強化繊維を該樹脂及び繊維の合計重量を基準にして5～60%の割合で配合してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（ポリアミド樹脂を除く）及び／又は熱硬化性樹脂（フェノール樹脂を除く）に、一般式 $aMxOy \cdot bSiO_2 \cdot cH_2O$ （ここで a、b 及び c は正の実数を示す。x が 1 の場合は y は 1 を、x が 2 の場合は y は 1 又は 3 をそれぞれ示す。M は Mg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pb、Ba、W 及び Li なる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の金属元素を示す。）で表されるケイ酸金属塩系繊維状物質を主成分とする強化繊維を、上記樹脂及び上記繊維状物質の合計重量を基準として 5～60 重量%の割合で配合してなることを特徴とする高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項2】 ケイ酸金属塩系繊維状物質が $2MgO \cdot SiO_2$ で示されるオルソケイ酸マグネシウム及び $MgO \cdot SiO_2$ で示されるメタケイ酸マグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項3】 ケイ酸金属塩系繊維状物質が $2ZnO \cdot SiO_2$ で示されるオルソケイ酸亜鉛及び $ZnO \cdot SiO_2$ で示されるメタケイ酸亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項4】 ケイ酸金属塩系繊維状物質が $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ で示されるオルソケイ酸アルミニウム及び $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ で示されるムライトからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項5】 ケイ酸金属塩系繊維状物質のアスペクト比の平均が 6 以上、平均繊維径が $3\mu m$ 以下であり、強化繊維中のケイ酸金属塩系繊維状物質の配合割合が 50 重量%以上である請求項 1 の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、5-メチルペンテン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、耐熱性 ABS 樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、芳香族ポリサルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂、熱溶融性フッ素樹脂及び熱可塑性ポリイミド樹脂から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項7】 熱硬化性樹脂がトリアジン系樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、エポキシ系樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂成分が熱硬化性樹脂の硬化物を分散した熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂を分散した熱硬化性樹脂である請求項 1 に記載の高周波電子部品用樹脂組成

物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高周波電子部品用樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、低比誘電率、低誘電正接、高耐熱性、高機械的強度及び良好な熱伝導性を兼備し、電気・電子機器の回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として極めて好適な樹脂組成物に関する。

【0002】尚、本明細書において、比誘電率及び誘電正接は、特に断らない限り、3GHz、25℃の条件下に測定した値とする。

【0003】

【従来技術とその課題】電子・電気機器の回路基板材料には、比誘電率や誘電正接等の誘電特性が低く、耐熱性や機械的強度等の物理的特性が優れていることが要求される。

【0004】比誘電率（ ϵ ）とは誘電体内の分極の程度を示すパラメーターであり、比誘電率が高い程、電気信号の伝播遅延が大きくなる（ $Td = 3.33\sqrt{\epsilon}$ 、 Td ：電気信号の伝播遅延時間）。従って、電気信号の伝播速度を高め、高速演算を可能にするためには、比誘電率は低い方が好ましい。誘電正接（ $\tan\delta$ ）とは、誘電体内を伝播する電気信号が熱に変換されて失われる量を表すパラメーターであり、誘電正接が低い程、電気信号の損失が少なくなり、信号伝達率が向上する。

【0005】従来、回路基板材料としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸、硬化させて作成された通称ガラエポ基板が一般的に用いられてきたが、その比誘電率は 4.5～5.5 と高く、誘電正接も 0.020～0.035 と大きいので、特に MHz 帯域以上の高周波域における信号の伝達速度及び伝達率は満足できるものではない。

【0006】最近、合成樹脂の易成形性に着目し、これを電子部品の材料とすることが検討されている。合成樹脂の中には、高周波用の回路基板材料に適した比誘電率や誘電正接を有しているものもあるが、総じて耐熱性や機械的強度が不十分であり、実使用には耐え得ない。

【0007】耐熱性や機械的強度等の改良を目的として、電子部品用の合成樹脂に各種ウィスカーや繊維状物等の強化繊維を添加することは、一般に行われている。例えば、特開平3-35585号公報によれば、ガラス繊維、チタン酸カリウムウィスカー等の強化繊維が提案されている。

【0008】しかしながら、ガラス繊維を合成樹脂に添加すると、比誘電率の上昇は比較的小さく抑えられるものの、誘電正接が著しく増大する。また、ガラス繊維は繊維径 5～15 μm と太く、繊維長 100 μm 以上と長いので、成形品の表面平滑性が損なわれ、該成形品の表面に微細回路をメッキするのが困難になり、更にワイヤ

一ボンダーで金線を接続する時に、ワイヤーボンダーの先端部を傷める等の不都合が生じる。

【0009】一方、チタン酸カリウムウィスカーは、繊維径0.05～2μm、繊維長2～50μmとミクロな繊維であり、耐熱性及び機械的強度の向上、線膨張係数の低下等には有効であるが、比誘電率及び誘電正接を著しく上昇させ、特に高周波域での信号伝達速度の遅延、伝達率の低下をもたらす。しかも、該ウィスカーに含まれるカリウム等のアルカリ成分は、電子部品の電極や配線を腐食させたり、断線や電流の漏れ等を引き起こしたりする。

【0010】更に、特開平2-28227号公報は、樹脂に繊維状を呈するケイ酸亜鉛系充填剤を配合した組成物を開示するが、繊維状を呈するケイ酸亜鉛系充填剤は樹脂の光沢や伸びを大きく損なわずに、剛性及び機械的強度等の機械的性質や耐侯性を向上させることのみを目的として用いられている。

【0011】特開平3-212454号公報は、セラミック繊維を含有する合成樹脂硬化物からなる繊維強化合成樹脂複合材料を開示するが、セラミック繊維は合成樹脂の成形加工性と電気絶縁性を損なうことなく高度の熱伝導性及び機械的強度を付与することのみを目的として用いられている。

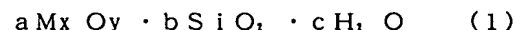
【0012】特開昭63-227660号公報は、不飽和ポリエステル樹脂に充填剤として、繊維状ケイ酸マグネシウム系化合物を用いたことを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂成形材料を開示するが、繊維状ケイ酸マグネシウム系化合物は、アスベストを用いることなく耐熱性及び耐摩耗性に優れた成形品を得ることのみを目的として用いられている。

【0013】上記のように本発明のケイ酸金属塩系繊維状物質は、強化繊維として公知であるが、種々の強化繊維の中から、成分を制御させた、特に繊維形状を制御させた該繊維状物質を合成樹脂に混合した場合に高周波において樹脂の誘電率、誘電正接を低く又は誘電率を任意に制御することができ、また熱伝導率の点においても良好な結果が得られるとの報告はなされていない。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、合成樹脂に特定のケイ酸金属塩系繊維状物を特定量配合する場合には、高周波域での使用に支障をきたす程の比誘電率及び誘電正接の上昇を伴うことなく、熱伝導性、耐熱性及び機械的強度をも向上させることができ、加えて、配合する樹脂の種類によっては、比誘電率を同程度に維持したまま、誘電正接を著しく低下させ得るので、従来、合成樹脂が適用されてきた電気・電子部品とは異なった電気的用途である回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として極めて好適に使用できることを見出した。本発明は斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0015】即ち、本発明は、熱可塑性樹脂（ポリアミド樹脂を除く）及び／又は熱硬化性樹脂（フェノール樹脂を除く）に、一般式

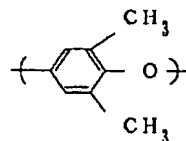


（ここでa、b及びcは正の実数を示す。xが1の場合はyは1を、xが2の場合はyは1又は3をそれぞれ示す。MはMg、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pb、Ba、W及びLiなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を示す。）で表されるケイ酸金属塩系繊維状物質を主成分とする強化繊維を、上記樹脂及び上記繊維状物質の合計重量を基準として5～60重量%の割合で配合してなることを特徴とする高周波電子部品用樹脂組成物に係る。

【0016】本発明で使用される熱可塑性樹脂としては、

【0017】

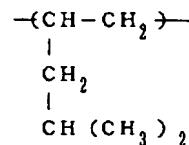
【化1】



【0018】を構造単位とするポリフェニレンエーテル及び若干のポリスチレンもしくはスチレン・ブタジエン系エラストマーを添加して耐衝撃性及び成形性を改善したポリフェニレンエーテル系樹脂、メタロセン触媒を使用して構造制御することにより得られるシンジオタクチックポリスチレン、

【0019】

【化2】



【0020】を構造単位とする5-メチルペンテン樹脂、

【0021】

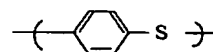
【化3】



【0022】を構造単位とするポリノルボルネン樹脂等の環状オレフィンを成分に含む環状ポリオレフィン、マレイミドを共重合することにより熱変形温度を高めた耐熱性ABS樹脂、

【0023】

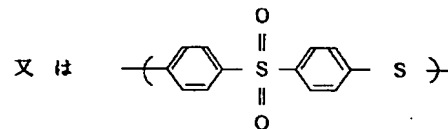
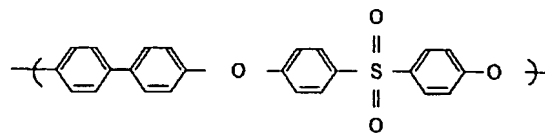
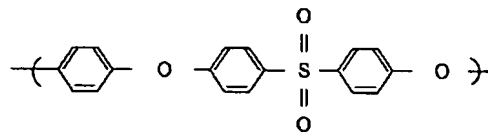
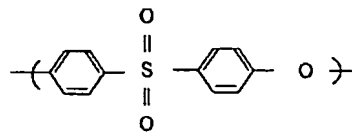
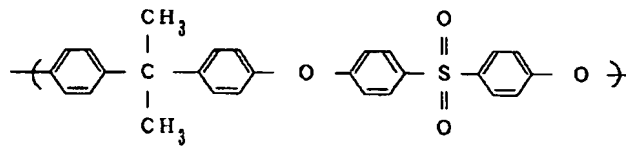
【化4】



【0024】を構造単位とするポリフェニレンサルファ
イド樹脂、

【0025】

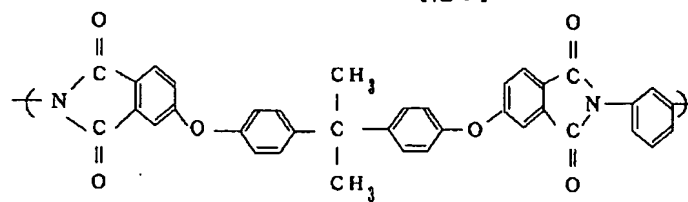
【化5】



【0026】を構造単位とする芳香族ポリサルホン系樹
脂、

【0027】

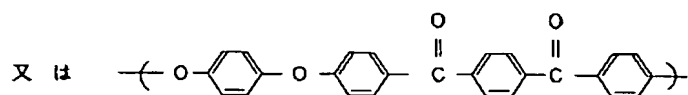
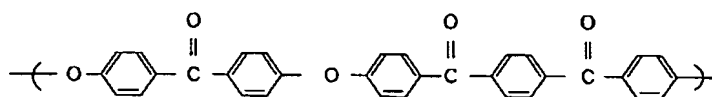
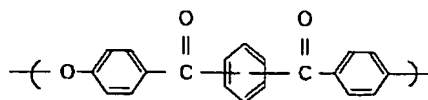
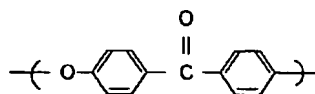
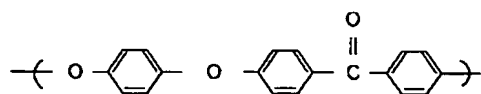
【化6】



【0028】を構造単位とするポリエーテルイミド樹
脂、

【0029】

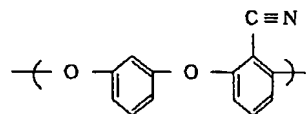
40 【化7】



【 0 0 3 0 】を構造単位とするポリエーテルケトン系樹脂、

【 0 0 3 1 】

【化 8】



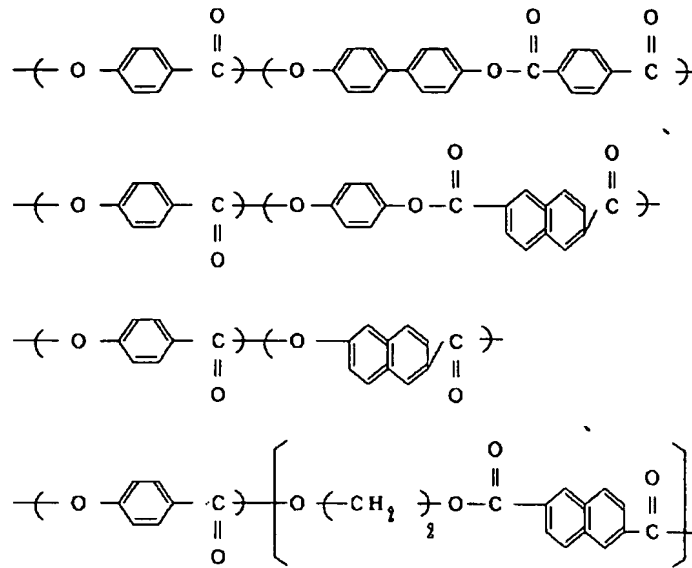
【 0 0 3 2 】を構造単位とするポリエーテルニトリル樹脂、

【 0 0 3 3 】

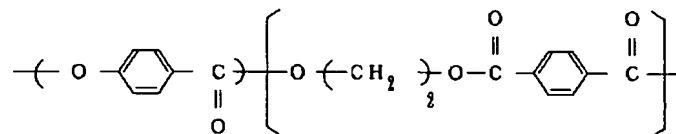
【化 9】

9

10



又 は



【0034】を構造単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル樹脂、エチレン／テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルコキシビニルエーテルコポリマー等の熱溶融性フッ素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂等を例示できる。本発明では、これら熱可塑性樹脂の中から1種を単

独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。【0035】また、熱硬化性樹脂としては、例えば、トリアジン樹脂、ビスマレイミド・トリアジン（BT）樹脂等のトリアジン系樹脂、熱硬化変性を施した熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができるが、本発明の組成物には、特に、グリシジルエーテル型耐熱性多官能エポキシ樹脂に硬化剤としてフェノール樹脂の変性や触媒の選択により熱時低弾性化の図られた樹脂組成物を使用するのが望ましい。本発明では、これら熱硬化性樹脂

の中から1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。【0036】本発明では、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を併用することができる。この場合、例えば熱硬化性樹脂の硬化物を分散した熱可塑性樹脂の形態で用いてもよいし、熱可塑性樹脂を分散した熱硬化性樹脂の形態で用いてもよい。

【0037】本発明で用いられる強化繊維は、ケイ酸金属塩系の繊維状物質を主成分とするものである。

【0038】ケイ酸金属塩系繊維状物質は、マトリック

ス樹脂の比誘電率及び誘電正接を高周波域での使用に支障をきたす程上昇させることなく、熱伝導性、耐熱性、機械的強度等を向上させることができる。更に、例えば、ポリエーテルイミド系樹脂やエポキシ樹脂等、マトリックス樹脂の種類によっては、比誘電率の上昇を低く抑えたまま誘電正接を著しく（例えば1桁以上）低下させることができる。このような特殊な効果は、全ての強化繊維が有しているものではなく、ケイ酸金属塩系繊維状物質特有のものと考えられる。

【0039】ケイ酸金属塩系繊維状物質としては、公知のものを広く使用できるが、中でも、例えば、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ で示されるオルソケイ酸マグネシウム（フォルステライト）、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ で示されるメタケイ酸マグネシウム（ステアタイト）、 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ で示されるオルソケイ酸亜鉛、 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ で示されるメタケイ酸亜鉛、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で示されるオルソケイ酸アルミニウム、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ で示されるムライト等が好ましい。

【0040】本発明で用いられる上記一般式（1）で表されるケイ酸金属塩系繊維状物質において、Mは1種単独のものが好ましい。

【0041】ケイ酸金属塩系繊維状物質としては、天然品及び合成品のいずれでも使用され得るが、本発明においてはケイ酸金属塩系繊維状物質は成分を制御させた合成品を用いることが好ましい。

【0042】天然品のケイ酸金属塩系繊維状物質は不純物（特にアルカリ金属）を含有しているものが多く、高

30

40

50

周波域での比誘電率及び誘電正接を著しく上昇させ、電子部品を腐食させる虞れがある。特に天然品の場合、放射性同位元素（ α 線等）を含有している物質では、能動部品のソフトエラーを起こすことがあり、本発明で用いることは好ましくはない。

【0043】本発明で用いられるケイ酸金属塩系繊維状物質のアスペクト比（繊維長／繊維径）は、6以上、好ましくは6～100程度のものがよい。また、繊維径は、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ のものがよい。繊維径が $3\mu\text{m}$ 以上の太いケイ酸金属塩系繊維状物を用いた場合、成形品表面の平滑性が劣り、特に高周波域での信号伝達速度の遅延を起こしたり、成形品内の誘電特性のバラツキが大きくなるので、好ましくない。

【0044】本発明においては、上記ケイ酸金属塩系繊維状物質は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

【0045】特に、機械的強度、耐熱性、熱伝導性等の物理的特性の向上効果と誘電特性の維持又は低下効果のバランス等を考慮すると、アスペクト比が6以上の繊維を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有し且つ繊維径 $3\mu\text{m}$ 以下の繊維を80重量%、好ましくは95重量%以上含有しているケイ酸塩系繊維状物質を好ましく使用できる。

【0046】尚、アスペクト比が6以上の繊維を60重量%以上含有していても、繊維径 $4\mu\text{m}$ を越える繊維を80重量%以上含有しているようなケイ酸塩系繊維状物は、樹脂と混練中に折れやすいため、機械的強度及び耐熱性の向上効果という点から、上記のものよりはやや劣っている。

【0047】本発明で用いられる強化繊維中のケイ酸金属塩系繊維状物質の割合は、通常50重量%以上、好ましくは80重量%以上とするのがよい。50重量%未満では、補強効果はあっても、所望の誘電特性が充分発揮されない。

【0048】ケイ酸金属塩系繊維状物質以外の強化繊維としては、本発明の効果を損なわない範囲内で、従来公知の無機系繊維状物及びウイスキーが使用でき、例えばガラス繊維、ミルドガラスファイバー、炭素繊維、チタン酸アルカリ金属ウイスキー等が挙げられる。更に本発明者らが、先に出願している樹脂組成物に配合されている強化繊維を併用してもよい。ホウ酸金属塩系ウイスキーとしては、特開平6-220249号公報に記載のホウ酸金属塩系ウイスキーを広く使用でき、例えばホウ酸アルミニウムウイスキー、ホウ酸マグネシウムウイスキー、ホウ酸ニッケルウイスキー等を挙げることができる。またケイ酸カルシウム系繊維状物としては、ワラストナイト、ゾノライト等を挙げることができる。これら強化繊維は、1種単独で又は2種以上併用することができる。

【0049】本発明で使用される強化繊維には、マトリ

ックス樹脂との濡れ性、結合性等、ひいては本発明組成物の機械的強度を更に向上させることを目的として、カップリング剤処理を施してもよい。ここで使用されるカップリング剤としては、特に制限されず公知のものが使用でき、例えば、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等を挙げることができる。この中でも、エポキシシラン、アミノシラン等のシランカップリング剤を好ましく使用できる。カップリング剤の使用量は、特に制限されず、得ようとする組成物の用途等に応じて適宜選択すればよいが、通常強化繊維の量の0.3～5重量%とすればよい。

【0050】上記、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する強化繊維の配合割合は、樹脂と強化繊維の合計重量に対し、強化繊維を通常5～60%、好ましくは10～40%とするのがよい。強化繊維が5%未満の場合には、誘電正接の低下効果、機械物性の改良効果、耐熱変形性の改良効果等が充分でなく、一方60%を越えると、熱可塑性樹脂への溶融混練や熱硬化性樹脂溶液への分散が困難になったり、この混練・分散操作の際に粘度上昇を招き、成形が著しく困難になるという欠点を生ずる。

【0051】本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、メッキ性改良のためのタルク、ピロリン酸カルシウム等の微粒子状充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料等の着色剤、フッ素樹脂等の潤滑性付与剤、離型改良剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤等の通常の樹脂添加剤を適宜配合することができる。

【0052】難燃剤としては、特に制限されず公知のものが使用でき、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤等を挙げることができる。ハロゲン系難燃剤の具体例としては、例えば、デカブロモビフェニルエーテル、ヘキサブロモビフェニル、臭素化ポリスチレン、テトラブロモビスフェノールAとそのオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等のハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化エポキシ樹脂等を挙げることができる。またリン系難燃剤としては、例えば、リン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキシサイド等を挙げることができる。尚、難燃剤は、使用する樹脂マトリックスが熱可塑性樹脂であるか又は熱硬化性樹脂であるかにより適宜選択すればよい。また難燃助剤としても公知のものが使用でき、例えば、三酸化アンチモンに代表されるアンチモン系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウム等が好ましい。

【0053】本発明の樹脂組成物を製造するに当たっては、従来公知の方法を広く採用できる。例えば、熱可塑性樹脂の場合は、該樹脂に必要なに応じて、上記添加剤をタンブラー又はリボンミキサー等を用いて混合した後、

二軸押出機を用いて溶融混練しながら、途中で上記ケイ酸金属塩系繊維状物質を所定量供給混練し、ペレット化するのがよい。また、熱硬化性樹脂の場合には、スーパーミキサー又はニーダーに未硬化の樹脂を入れ、上記繊維状物及び必要に応じて、上記添加剤を混合した後に最後に硬化剤、触媒を入れてペースト状で取り出す方法が一般的である。

【0054】本発明組成物は、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、注型成形等の公知の方法に従って、所望の形状の成形品とすることができる。

【0055】本発明組成物を用いて回路基板を製造するには、公知の方法が採用できる。例えば、本発明組成物の成形品に必要に応じて、エッチングを施したり及び／又は銅等の金属の被膜を貼着もしくはメッキした後、その表面に回路を形成すればよい。回路の形成は、例えば、メッキ、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、印刷等の公知の方法に従って行うことができる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、低誘電率、低誘電正接、高耐熱性及び高機械的強度を兼備し、電気・電子機器の回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として好適に使用できる樹脂組成物が提供される。また、本発明の樹脂組成物は、良好な熱伝導性を有し、言い換えれば放熱性にも優れるので、その点においても電気・電子機器の材料として有用である。

【0057】本発明の樹脂組成物は、具体的には、例えば、衛星放送関連機器等に代表される高周波機器や情報処理機器のプリント回路基板材料として極めて好適に使用できる。更に本発明の樹脂組成物は、例えば、チップキャリアやピングリッドアレイ等の半導体パッケージの分野、抵抗器、スイッチ、コンデンサ、フォトセンサ等のベース部品からICソケットやコネクタ等の機構部品に至るまで、幅広い範囲で応用可能である。また身近なところでは、電子レンジ用の容器類にも使用が可能である。

【0058】

【実施例】本発明で用いられるケイ酸金属塩系繊維状物質は、水熱法、フラックス法、加熱焼成法、気相法等公知の方法で製造できる。具体的に以下の実施例で用いる各種ケイ酸金属塩系繊維状物質の合成法を参考例1～5に示す。

【0059】参考例1

塩基性炭酸亜鉛、エアロジル（日本エアロジル社製、超微粒子無水シリカ）、塩化カリウムを粉砕混合し（ $Zn/Si/K=2/1/3.9$ モル比）、圧縮成形してアルミナ坩堝内に入れ、大気雰囲気中900℃で5時間焼成した。得られた焼成物を温水中に12時間浸漬した後、5時間攪拌し、濾過、水洗した。これを乾燥して、 Zn/SiO_2 の白色粉末を得た。この粉末は、平均繊維

繊維径が1.0μm、平均繊維長が13μmの針状結晶であった。以下この針状結晶を「ケイ酸亜鉛1」という。

【0060】参考例2

参考例1と同じ原料で、溶融剤の塩化カリウムの配合量を $Zn/Si/K=2/1/11.7$ （モル比）とした。参考例1と同じ条件で焼成、解繊処理した。得られた Zn/SiO_2 の白色粉末は、平均繊維径が2.0μm、平均繊維長が20μmの針状結晶であった。以下この針状結晶を「ケイ酸亜鉛2」という。

10 【0061】参考例3

特開平3-265600号公報に示すように、アルミナゾル、シリカゾルの配合量を $Al_2O_3/SiO_2=3/2$ （モル比）で混合させ、ムライト組成ゾルを調製し、47%のフッ酸を $HF/3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2=1/10$ （モル比）で添加してゲル化させ、乾燥後粉碎し、1300℃で1時間焼成した。得られた粉末は、平均繊維径0.6μm、平均繊維長14μmの針状結晶であった。以下この針状結晶を「ムライト」という。

【0062】参考例4

20 コロイダルシリカ（日産化学（株）社製「Snowtex-O」）に硝酸マグネシウム（ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）をステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）組成となるように添加溶解し、この酸性液にアンモニア水（28%溶液）を徐々に添加してpH7としゲル化した。得られたゲルに塩化カリウムを50重量%加え、アルミナ製坩堝に入れ、温度1100℃3時間空気中で焼成した。得られた焼成物を温水中にて12時間浸漬後5時間攪拌し、濾別、水洗し、これを乾燥し、 $MgO \cdot SiO_2$ 白色粉末を得た。この粉末は、平均繊維径1.5μm、平均繊維長12μmの針状結晶であった。以下この針状結晶を「ステアタイト」という。

【0063】参考例5

参考例4と同様にフォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）組成となるように配合後1400℃3時間空気中で焼成し、 $2MgO \cdot SiO_2$ 白色粉末を得た。この粉末は、平均繊維径0.2μm、平均繊維長30μmの針状結晶であった。以下この針状結晶を「フォルステライト」という。

【0064】次に、実施例及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

【0065】尚、ここに示す1MHzにおける比誘電率及び誘電正接は、JIS K-6911、3GHz及び30GHzにおける比誘電率及び誘電正接は、ネットワークアナライザー（8510C、Hewlett Packard社製）を用い、空洞共振法で測定した。

【0066】引張強度は、JIS K-7113、曲げ強度及び曲げ弾性率は、JIS K-7203、アイソット衝撃強さ（ノッチ付き）は、JIS K-7110によりそれぞれ測定した。

50 【0067】更に、荷重撓み温度（18.5kgf/c

m² 荷重)は、J I S K - 7 2 0 7により測定した。

【 0 0 6 8 】実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2

下記のマトリックス樹脂及び強化繊維を表 1 に示す量で配合し、樹脂組成物を製造した。

【 0 0 6 9 】マトリックス樹脂：環状ポリオレフィン系樹脂（商品名：ゼオネックス 4 8 0、日本ゼオン（株）製、熱変形温度：1 2 3℃）

ケイ酸亜鉛 1：平均繊維径 1 μm、平均繊維長 1 3 μm、アスペクト比 6 以上の繊維を 8 0 重量%以上、繊維径 3 μm 以下の繊維を 9 5 重量%以上含有

ケイ酸亜鉛 2：平均繊維径 2 . 0 μm、平均繊維長 2 0 μmアスペクト比 8 以上の繊維を 6 0 重量%以上、繊維径 3 μm 以下の繊維を 8 0 重量%以上含有

ステアタイト：平均繊維径 1 . 5 μm、平均繊維長 1 2

μm

チタン酸カリウムウイスカー：（商品名：ティスモ D、大塚化学（株）製、K₂O・8 TiO₂、平均繊維径 0 . 4 μm、平均繊維長 1 5 μm）

押出機のシリンダー温度を 3 0 0℃とし、ゼオネックス 4 8 0 を溶解した後、強化繊維を添加してストランドカットを行い、本発明組成物及び比較組成物のペレット製造した。このペレットを射出成形機（商品名：F S - 1 5 0、日精樹脂工業（株）製）を用い、シリンダー温度 2 9 0℃、金型温度 1 3 0℃、射出圧力 8 0 0 k g / c m² Gにて射出成形し、得られた成形物について物性測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

| | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 2 |
| 環状ポリオレフィン系樹脂 | 85 | 70 | 70 | 70 | | 100 | 70 |
| ケイ酸亜鉛1 | 15 | 30 | - | - | | - | - |
| ケイ酸亜鉛2 | - | - | 30 | - | | - | - |
| ステアタイト | - | - | - | 30 | | - | - |
| チタン酸カリウムウイスカー | - | - | - | - | | - | 30 |
| 配合組成 | | | | | | | |
| 誘電率 ϵ [1MHz, 25°C] | 2.3 | 2.5 | 2.6 | 2.5 | | 2.3 | 4.7 |
| 誘電正接 $\tan \delta$ [1MHz, 25°C] | 0.0004 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0002 | | 0.0005 | 0.0538 |
| 誘電率 ϵ [3GHz, 25°C] | 2.3 | 2.5 | 2.6 | 2.5 | | 2.2 | 4.6 |
| 誘電正接 $\tan \delta$ [3GHz, 25°C] | 0.0002 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0004 | | 0.0001 | 0.053 |
| 誘電率 ϵ [30GHz, 25°C] | 2.3 | 2.5 | 2.6 | 2.5 | | 2.2 | 4.6 |
| 誘電正接 $\tan \delta$ [30GHz, 25°C] | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | | 0.0002 | 0.058 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 690 | 710 | 500 | 590 | | 620 | 700 |
| 曲げ強度 (kgf/cm ²) | 940 | 920 | 760 | 820 | | 820 | 1090 |
| 曲げ弾性率 (kgf/cm ²) | 33000 | 57000 | 46000 | 41000 | | 21000 | 58000 |
| アイソット衝撃強度 (kgf・cm/cm) | 1.4 | 1.6 | 1.4 | 1.5 | | 2.2 | 1.9 |
| 荷重變形温度 (°C) | 129 | 135 | 131 | 132 | | 123 | 134 |
| 樹脂組成物物性 | | | | | | | |

【0071】表1より、ケイ酸亜鉛1、ケイ酸亜鉛2又はステアタイト（実施例1～4）は、1MHzにおける比誘電率が2.3～2.6、誘電正接が0.0002～0.0006と、いずれも低比誘電率及び低誘電正接を保持しながら、耐熱性（熱変形温度）や機械的強度（曲げ弾性率）を向上させ得ることが判る。尚、3GHzでの誘電特性を測定したところ、ケイ酸亜鉛1、ケイ酸亜鉛2又はステアタイト（実施例1～4）は、比誘電率が2.3～2.6、誘電正接が0.0002～0.0004と良好な値を示し、高周波材料の強化繊維として有用

性の高いことが確認された。一方、チタン酸カリウムウイスカーを用いると、3GHzにおける比誘電率が4.6、誘電正接が0.053といずれもマトリックス樹脂そのものの値より大きく増大し、高周波材料の強化繊維には適していないことが明らかである（比較例2）。また、ミリ波帯の誘電特性（30GHz）を測定した結果、ケイ酸亜鉛1、ケイ酸亜鉛2又はステアタイト（実施例1～4）は、比誘電率が2.3～2.6、誘電正接が0.0003～0.0005とミリ波帯においても有用性の高いことが確認された。

【0072】また、ケイ酸亜鉛 1（実施例 1 及び 2）は、繊維径の太いケイ酸亜鉛 2（実施例 3）や繊維径が若干太く、アスペクト比の小さなステアタイト（実施例 4）に比べ、物理的特性の向上効果と誘電特性の維持効果のバランスが良いことが判る。

【0073】実施例 5～7 及び比較例 3～5
マトリックス樹脂としてポリエーテルイミド樹脂（商品名：ウルテム#1010-1000、日本ジーイープラスチックス（株）販売）を、強化繊維としてケイ酸亜鉛 1、ステアタイト又は中性チタン酸カリウムウィスカー 10

（商品名：ティスモン N、大塚化学（株）製）をそれぞれ用い、押出機のシリンダー温度を 340℃とする以外は、実施例 1～4 と同様に操作して、本発明組成物及び比較組成物のペレットを製造した。このペレットをシリンダー温度 370℃、金型温度 120℃、射出圧力 700 kgf/cm² G にて射出成形し、得られた成形物について物性測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0074】

【表 2】

| | | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|----------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | | 5 | 6 | 7 | 3 | 4 | 5 |
| 配 合 組 成 | ポリエーテルイミド系樹脂 | 85 | 70 | 70 | 100 | 85 | 70 |
| | ケイ酸亜鉛 1 | 15 | 30 | — | — | — | — |
| | ステアタイト | — | — | 30 | — | — | — |
| | チタン酸カリウムウィスカー | — | — | — | — | 15 | 30 |
| 樹 脂 組 成 物 性 | 誘電率 ϵ [1MHz, 25℃] | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.1 | 4.8 | 6.1 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [1MHz, 25℃] | 0.0010 | 0.0006 | 0.0004 | 0.006 | 0.0367 | 0.0713 |
| | 誘電率 ϵ [3GHz, 25℃] | 3.0 | 3.0 | 3.1 | 3.0 | 5.1 | 6.5 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [3GHz, 25℃] | 0.0010 | 0.0006 | 0.0008 | 0.005 | 0.0541 | 0.0882 |
| | 引張強度 (kgf/cm ²) | 1100 | 1150 | 1050 | 1100 | 1160 | 1240 |
| | 曲げ強度 (kgf/cm ²) | 1790 | 1850 | 1370 | 1400 | 1520 | 1630 |
| | 曲げ弾性率 (kgf/cm ²) | 58000 | 82000 | 65000 | 28000 | 46000 | 67000 |
| | アイゾット衝撃強度 (kgf·cm/cm) | 1.7 | 3.1 | 2.0 | 1.8 | 2.5 | 2.3 |

【0075】表 2 より、ケイ酸亜鉛 1 又はステアタイト（実施例 5～7）が、ポリエーテルイミド樹脂の比誘電率を殆ど上昇させることなく、誘電正接を著しく低下させることができ、併せて機械的強度の向上効果を有していることが判る。

【0076】一方、チタン酸カリウムウィスカーは、機械的強度の向上効果は有しているものの誘電特性の保持又は低下効果は全くなく、却って比誘電率及び誘電正接を著しく増大させており、回路基板材料には適用できないことが判る（比較例 4 及び 5）。

【0077】実施例 8～10 及び比較例 6～8
マトリックス樹脂としてサーモトロピック液晶ポリエス
テル（商品名：ベクトラ C 950、ポリプラスチックス 40

（株）販売）を、強化繊維としてケイ酸亜鉛 1 又はチタン酸カリウムウィスカーを、エッチング助剤としてピロリン酸カルシウム粉末（平均粒子径約 10 μ m、太平洋化学産業（株）製）をそれぞれ用い、押出機のシリンダー温度を 310℃とする以外は、実施例 1～4 と同様に操作し、本発明組成物及び比較組成物のペレットを製造した。このペレットをシリンダー温度 330℃、金型温度 120℃、射出圧力 800 kgf/cm² G にて射出成形し、得られた成形物について物性測定を行った。結果を表 3 に示す。

【0078】

【表 3】

| | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | | |
|--------------------|--|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--|
| | 8 | 9 | 10 | | 6 | 7 | 8 | |
| 配 合 組 成 | | | | | | | | |
| サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂 | 75 | 50 | 55 | | 100 | 75 | 55 | |
| ピロリン酸カルシウム粉末 | - | - | 20 | | - | - | 20 | |
| ケイ酸亜鉛1 | 25 | 50 | 25 | | - | - | - | |
| チタン酸カリウムウイスカー | - | - | - | | - | 25 | 25 | |
| 樹 脂 組 成 物 物 性 | 誘電率 ϵ [1MHz, 25℃] | 3.4 | 3.6 | 3.9 | 3.1 | 5.6 | 5.2 | |
| | 誘電正接 $\tan \delta$ [1MHz, 25℃] | 0.0153 | 0.0095 | 0.0133 | 0.020 | 0.134 | 0.073 | |
| | 誘電率 ϵ [3GHz, 25℃] | 3.5 | 3.7 | 4.0 | 3.2 | 6.1 | 5.8 | |
| | 誘電正接 $\tan \delta$ [3GHz, 25℃] | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.173 | 0.100 | |
| | 引張強度 (kgf/cm^2) | 1700 | 1650 | 1210 | 990 | 1840 | 1220 | |
| | 曲げ強度 (kgf/cm^2) | 1790 | 1950 | 1500 | 1470 | 2050 | 1630 | |
| | 曲げ弾性率 (kgf/cm^2) | 123000 | 190000 | 108000 | 58000 | 133000 | 132000 | |
| | アイゾット衝撃強度 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}$) | 8.5 | 3.7 | 3.0 | 2.5 | 4.3 | 3.7 | |
| 荷重焼き温度 (℃) | 245 | 252 | 247 | | 210 | 245 | 246 | |

【0079】表3より、ケイ酸亜鉛1は、比誘電率及び誘電正接を高周波域での使用に支障をきたす程、上昇させることなく、機械的強度を向上させる効果を有していることが判る（実施例8～10）。これに対し、チタン酸カリウムウイスカーは、機械的強度を向上させる効果は有しているものの比誘電率及び誘電正接を著しく増大させており、回路基板材料には適用できないことが判る（比較例7及び8）。

【0080】実施例11～13及び比較例9～10
熱可塑性ポリイミド樹脂としてオーラムPD400（三井東圧化学（株）販売）を、強化繊維としてケイ酸亜鉛

1、ムライト（平均繊維径0.6 μm 、平均繊維長14 μm ）又はチタン酸カリウムウイスカーをそれぞれ用い、押出機のシリンダー温度を400℃とする以外は実施例1～4と同様に操作し、本発明組成物及び比較組成物のペレットを製造した。このペレットをシリンダー温度410℃、金型温度180℃、射出圧力1000 kgf/cm^2 にて射出成形し、得られた成形物について物性測定を行った。結果を表4に示す。

【0081】

【表4】

| | | 実 施 例 | | | 比 較 例 | |
|----------------------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1 1 | 1 2 | 1 3 | 9 | 1 0 |
| 配 合 組 成 | 熱可塑性ポリイミド樹脂 | 8 5 | 7 0 | 7 0 | 1 0 0 | 7 0 |
| | ケイ酸亜鉛 1 | 1 5 | 3 0 | — | — | — |
| | ムライト | — | — | 3 0 | — | — |
| | チタン酸カリウムウイスキー | — | — | — | — | 3 0 |
| 樹 脂 組 成 物 性 | 誘電率 ϵ [1MHz, 25℃] | 3. 2 | 3. 5 | 3. 6 | 3. 1 | 5. 5 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [1MHz, 25℃] | 0. 003 | 0. 002 | 0. 003 | 0. 004 | 0. 010 |
| | 誘電率 ϵ [3GHz, 25℃] | 3. 3 | 3. 5 | 3. 6 | 3. 2 | 5. 8 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [3GHz, 25℃] | 0. 002 | 0. 001 | 0. 002 | 0. 003 | 0. 015 |
| | 引張強度 (kgf/cm^2) | 9 2 0 | 9 7 0 | 9 5 0 | 7 1 0 | 1 0 3 0 |
| | 曲げ強度 (kgf/cm^2) | 1 3 0 0 | 1 4 1 0 | 1 3 9 0 | 1 0 9 0 | 1 5 1 0 |
| | 曲げ弾性率 (kgf/cm^2) | 45000 | 110000 | 94000 | 27000 | 62000 |
| | アイソット衝撃強度 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}$) | 1. 2 | 2. 2 | 1. 8 | 1. 2 | 1. 6 |

【0082】実施例 14～15 及び比較例 11～13
下記のマトリックス樹脂及び強化繊維を表 4 に示す量で
配合し、樹脂組成物を製造した。

【0083】マトリックス樹脂：フェノール型エポキシ
樹脂（EPCILON 850、大日本インキ化学工業
（株）製）

ケイ酸亜鉛 1

フォルステライト：平均繊維径 0. 2 μm 、平均繊維長
30 μm

E ガラス短繊維：平均繊維径 13 μm 、平均繊維長 1.
5mm、日本電気硝子繊維（株）製

チタン酸カリウムウイスキー：ティスモ D

エポキシ樹脂 50 重量部及び強化繊維 50 重量部を混合

し、充分攪拌して均一に分散させ、次いで硬化剤として
メタキシリンジアミンを 7. 5 重量部添加し、更に攪拌
し、真空脱泡し、本発明組成物及び比較組成物を製造し
た。

【0084】この組成物をテフロンシートの上に厚さ 3
mm のスペーサーを周囲に置いて流延し、室温で 3 時間
放置後、130℃で 3 時間熱硬化させ、得られた成形物
の物性測定を行った。尚、表面粗さは、中心平均粗さ
（Ra）を意味する。中心平均粗さは、（商品名：サー
フコム 300B、（株）東京精密製）により測定した。
結果を表 5 に示す。

【0085】

【表 5】

| | | 実 施 例 | | 比 較 例 | | |
|----------------------------|-----------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
| | | 1 4 | 1 5 | 1 1 | 1 2 | 1 3 |
| 配 合 組 成 | エポキシ樹脂 | 5 0 | 5 0 | 1 0 0 | 5 0 | 5 0 |
| | ケイ酸亜鉛 1 | 5 0 | — | — | — | — |
| | フォルステライト | — | 5 0 | — | — | — |
| | ガラス繊維 | — | — | — | 5 0 | — |
| | チタン酸カリウムウイスキー | — | — | — | — | 5 0 |
| 樹 脂 組 成 物 性 | 誘電率 ϵ [1MHz, 25℃] | 3. 3 | 3. 2 | 3. 9 | 4. 8 | 6. 2 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [1MHz, 25℃] | 0. 0003 | 0. 0004 | 0. 007 | 0. 012 | 0. 115 |
| | 誘電率 ϵ [3GHz, 25℃] | 3. 3 | 3. 2 | 4. 0 | 4. 9 | 7. 0 |
| | 誘電正接 $\tan\delta$ [3GHz, 25℃] | 0. 0005 | 0. 0006 | 0. 013 | 0. 022 | 0. 175 |
| | 曲げ強度 (kgf/cm^2) | 1 0 5 0 | 1 0 3 0 | 5 3 0 | 1 1 0 0 | 1 0 7 0 |
| | 荷重撓み温度 (℃) | 1 5 0 | 1 4 9 | 1 2 5 | 1 5 0 | 1 4 7 |
| | 表面粗さ (μm) | 0. 2 | 0. 2 | 0. 2 | 2. 3 | 0. 2 |

【0086】表 5 から、熱硬化性樹脂についてもケイ酸
亜鉛 1 及びフォルステライトが、他の強化繊維に比べ、
誘電特性の維持効果と物理的特性の向上効果のバランス

の点で遥かに優れており、回路基板材料に好適に使用で
きるが判る。

【0087】尚、ケイ酸亜鉛 1 及びフォルステライトを

25

含む成形品の表面は、ミクロン単位以下の凸凹しかない、極めて平滑な状態となるので、銅箔等の金属箔の密

26

着性、回路印刷性等が非常に良好になることも判る。